

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-173257

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

C08G 59/32
B32B 27/38
C08G 59/62

(21)Application number : 05-344498

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1993

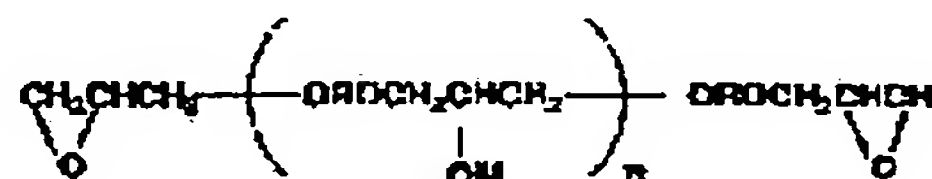
(72)Inventor : SHIMAMURA YOSHIRO
MORITA HIROMI
AKATSUKA YASUMASA
KUBOKI KENICHI
UENO HARUO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

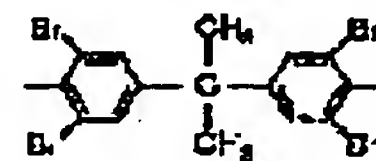
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition which can give a cured product having low dielectric properties and excellent heat and water resistances and being useful as an electrical or electronic material such as an insulation material, a laminate or a sealing material by mixing a specified epoxy resin with a specified curing agent and optionally a cure accelerator.

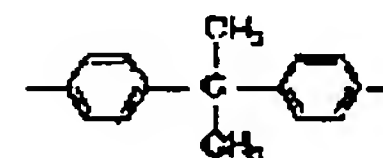
CONSTITUTION: This composition is obtained by mixing an epoxy resin represented by formula I (where n is 0 or 1-10; R is a group of formula II or III; and M is H or glycidyl, provided that 5-95% of nMs are glycidyl groups) with a curing agent represented by formula IV (wherein n is 2-6; R1 is CH3 or C2H5; and R2 is H or a hydrocarbon group), and optionally a cure accelerator. This composition can give a cured product having low dielectric properties and excellent heat and water resistances as compared with conventional ones and therefore being useful as an electrical or electronic material such as an insulation material, a laminate or a sealing material.



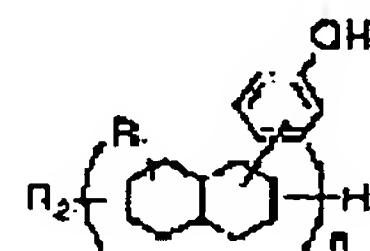
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USFTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173257

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/32	N H Q			
B 3 2 B 27/38		7421-4F		
C 0 8 G 59/62	N J F			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-344498	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月20日	(72) 発明者	嶋村 芳郎 東京都北区志茂4-31-1
		(72) 発明者	森田 博美 埼玉県浦和市井沼方263
		(72) 発明者	赤塚 泰昌 埼玉県浦和市井沼方263
		(72) 発明者	窪木 健一 千葉県松戸市栄町6-436
		(72) 発明者	上野 春夫 東京都北区志茂4-31-11

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、耐水性に優れ、しかも誘電率の低いことを特徴とするエポキシ樹脂組成物及びその硬化物。

【構成】 ビスAタイプのエポキシ樹脂のアルコール性水酸基を部分的にグリシジル化して得られる多官能エポキシ樹脂と特定のフェノール性化合物を必須成分とするエポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するもので、絶縁材料、積層板、封止材料等のあらゆる電気電子材料として有用である。

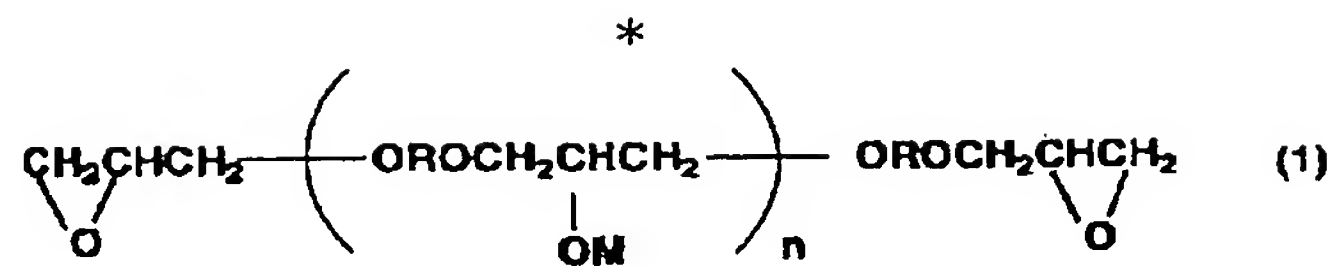
(2)

2

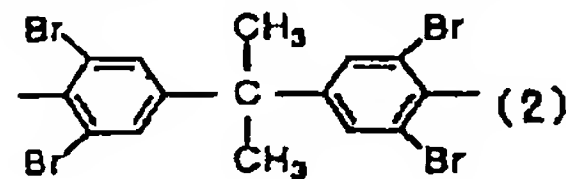
【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記式 (1)

* 【化 1】

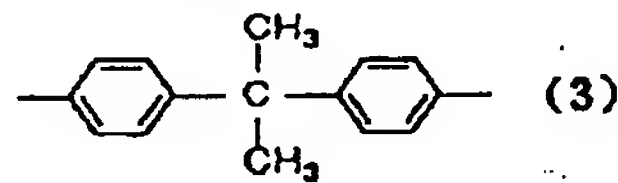


(式中 n は平均値を示し 0.1 ~ 10 の範囲の正数を表す。R は下記式 (2) または (3) のいずれか、あるいは両者を表す。M は水素原子またはグリシジル基を表す。)



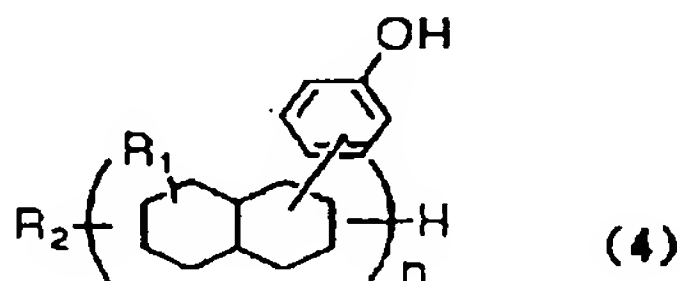
※し、n 個存在する M は平均値として 5 ~ 95 % がグリシジル基である。)

【化 2】



で表されるエポキシ樹脂 (A) 及び下記式 (4)

【化 3】



(式中 n の値は平均値を示し、2 ~ 6 の範囲の正数を表す。R₁ はメチル基またはエチル基、R₂ は水素または炭化水素基を表す。) で表される硬化剤 (B)、必要により硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】積層板用に調製された請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】請求項 2 または請求項 3 記載のエポキシ樹脂組成物を硬化せしめてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエポキシ樹脂組成物およびその硬化物に関するものであり、本発明の組成物は積層材料、成形材料、注型材料、複合材料、塗料、接着剤、レジストなどの広範囲の用途に極めて有用である。★

★【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、積層板、接着剤、塗料、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。

20 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、近年特に電気電子分野の発展にともない、耐熱性、耐水性、誘電性などの諸特性のより一層の向上が求められており、これら諸特性の向上を図るためエポキシ樹脂やエポキシ硬化剤及びその組成物について多くの提案がなされているが未だ十分とはいえない。

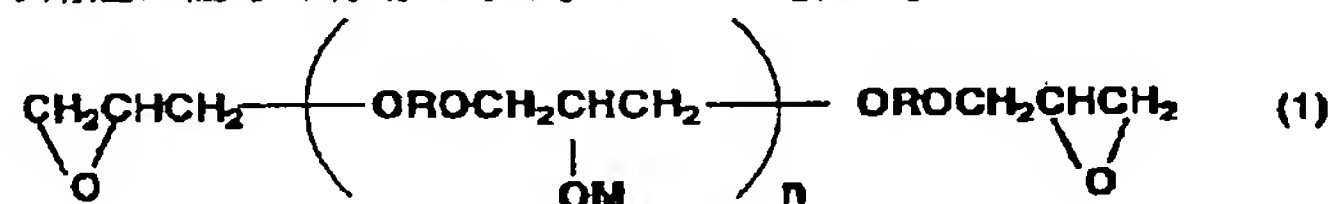
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記のような特性を付与向上する方法について鋭意研究した結果、上記課題を達成できる樹脂組成物を見だし本発明を完成させた。すなわち本発明は

(1) 下記式 (1)

【0005】

【化 4】

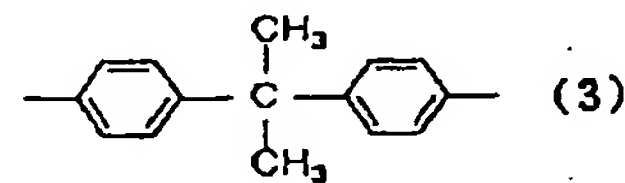
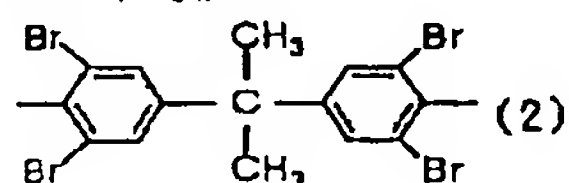


【0006】(式中 n は平均値を示し 0.1 ~ 10 の範囲の正数を表す。R は下記式 (2) または (3) のいずれか、あるいは両者を表す。M は水素原子またはグリシジル基を表し、n 個存在する M は平均値として 5 ~ 95

% がグリシジル基である。)

40 【0007】

【化 5】

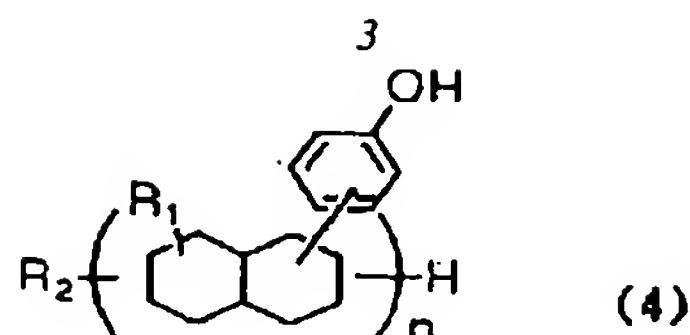


【0008】で表されるエポキシ樹脂 (A) 及び下記式 (4)

【0009】

【化 6】

50



【0010】（式中nの値は平均値を示し、2～6の範囲の正数を表す。R₁はメチル基またはエチル基、R₂は水素または炭化水素基を表す。）で表される硬化剤

（B）、必要により硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物、（2）積層板用に調製された上記（1）記載のエポキシ樹脂組成物、（3）上記（2）または（3）記載のエポキシ樹脂組成物を硬化せしめてなる硬化物、に関する。

【0011】本発明のエポキシ樹脂組成物においては、樹脂組成中のエポキシ樹脂及び硬化剤としての全量が本発明におけるエポキシ樹脂（A）及び硬化剤（B）であってよいが、他のエポキシ樹脂及び他の硬化剤を併用してもよい。

【0012】併用しうるエポキシ樹脂の具体例としてはビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられるが、特これらに限定されるものではない。ただしこれら他のエポキシ樹脂と併用する場合、本発明のエポキシ樹脂組成物の高耐熱、低誘電率等の特徴を引き出すために、全樹脂組量中の少なくとも30重量%、好ましくは50重量%以上がエポキシ樹脂（A）となるように配合する。

【0013】併用しうる硬化剤としてはアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物等が挙げられるが、特これらに限定されるものではない。その具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアングジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、及びこれらの変性物、イミダゾール、B F₃—アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられる。ただしこれら他の硬化剤と併用する場合、本発明のエポキシ樹脂組成物の高耐熱、低誘電率等の特徴を引き出すために、全硬化剤量中の少なくとも30重量%、好ましくは50重量%以上が本発明における硬化剤（B）となるよう配合する。硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対してフェノール性水酸基0.7～1.2当量が好ましい。エポキシ基に対して0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を越える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

4

【0014】また本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じ硬化促進剤を含むことができ、用いうる硬化促進剤の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール等の第三級アミン系化合物、トリフェニルフォスフィンなど、公知の硬化促進剤が挙げられるがこれらに特に限定されるものではない。これら硬化促進剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.01～15重量部、好ましくは0.1～5.0重量部である。

【0015】本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にエポキシ樹脂組成物の硬化物を得ることができる。

【0016】例えばエポキシ樹脂（A）と硬化剤

（B）、さらに必要に応じてシリカ、アルミナ、タルク等の無機充填剤やその他シランカップリング剤、離型剤、顔料等の添加剤とを押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合して得られるエポキシ樹脂組成物を、溶融後注型あるいはトランスファー成形機などを用いて成形し、さらに80～200℃で望ましくは1時間以上加熱することにより硬化物を得ることができる。

【0017】また本発明のエポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱、半乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して硬化物を得ることもできる。

【0018】例えばエポキシ樹脂（A）と硬化剤

（B）、硬化促進剤、希釈用溶剤等を均一になるまで加熱、攪拌して得たエポキシ樹脂組成物を、ガラスクロスに含浸させ加熱半乾燥して溶剤分を飛ばしたプリプレグを、必要枚数重ねて80～200℃で1時間以上加熱プレスすることによりガラスクロス積層板を作製することが出来る。この際用いる希釈溶剤の具体例としては、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ等が好ましく、その使用量はエポキシ樹脂組成物中で30～40重量%程度がよい。また、プリプレグ中の樹脂含量は40～60重量%程度がよい。

【0019】こうして得られる硬化物は耐熱性が高く、また誘電率が低いため、本発明のエポキシ樹脂組成物は、高耐熱、低誘電性等の要求される広範な分野で用いることが出来る。具体的には絶縁材料、積層板、封止材料等のあらゆる電気電子材料として有用である。

【0020】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0021】実施例1

式（1）のRが式（2）に相当するエポキシ樹脂である

NER2102 (日本化薬 (株) 製、エポキシ当量 307 g/eq、軟化点 62℃)、式 (4) に相当する硬化剤である日石特殊フェノール樹脂、PP-700-300 (日本石油化学 (株) 製、水酸基当量 317 g/eq、軟化点 150℃)、硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール (2E4MZ)、希釈剤としてメチルエチルケトン (MEK) 及びメチルセロソルブ (MCS) を表 1 に示す重量部で配合し、80℃で加熱、攪拌後、80℃で 4 時間エージングを行いワニス状の本発明のエポキシ樹脂組成物 (EP-1) を得た。

【0022】実施例 2

実施例 1 の硬化剤の代わりに日石特殊フェノール樹脂、PP-1000-180 (日本石油化学 (株) 製、水酸基当量 555 g/eq、軟化点 112℃) を使用し、同 *

10

* じく表 1 に示す重量部で配合し、実施例 1 と同様にしてワニス状の本発明のエポキシ樹脂組成物 (EP-2) を得た。

【0023】比較例 1

実施例 1 のエポキシ樹脂の代わりに臭素化ビスフェノール A 型エポキシ (エポミック R-232 (ロープロ)、三井石油化学 (株) 製、エポキシ当量 483 g/eq) を、硬化剤の代わりにフェノールノボラック樹脂 (日本化薬 (株) 製、水酸基当量 105 g/eq、軟化点 83℃) を使用し、同じく表 1 に示す重量部で配合し、実施例 1 と同様にしてワニス状の比較用のエポキシ樹脂組成物 (EP-3) を得た。

【0024】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
NER2102	100	100	
R-232 (ロープロ)			100
PP-700-300	103		
PP-1000-180		180	
フェノールノボラック			21
促進剤 (2E4MZ)	0.3	0.3	0.3
希釈溶剤 (MEK)	117	162	72
(MCS)	13	18	8

【0025】実施例 3～4、比較例 2

上記で得られたワニス状のエポキシ樹脂組成物 EP-1、EP-2、EP-3 をガラスクロス (WEA18W105F115N、日東紡績 (株) 製) に含浸させた後 120℃の温風乾燥器で 7 分間加熱乾燥し、半硬化したプリプレグを得た。このプリプレグ 8 枚と銅箔 (日鉱グールド (株) 製、JTC 箔、35 μm) を重ね、170℃、60 分間、40 Kg f/cm² でプレス成形してガラスクロス積層板を作成した。

【0026】作成した積層板について、以下の項目及び方法でその特性の測定を行った。測定結果を表 2 に示す。

ガラス転移温度

熱機械測定装置 (TMA) : 真空理工 TM-7000

昇温速度 : 2℃/min

※銅箔剥離強度

引張試験機 : 東洋ボールドウイン テンシロン RTM-500

引張モード (180° 剥離) 測定温度 : 30℃

クロスヘッドスピード : 200 mm/min

30 銅箔 : 日鉱グールド (株) 製 JTC 箔 35 μm

吸水率

試験片 : 5 cm × 5 cm

100℃の温水中で 24 時間煮沸した後の重量増加量 (重量%)

誘電率、誘電正接

JIS 6481 (誘電率及び誘電正接) に準拠して行った。

【0027】

【表 2】

表 2

	実施例 3	実施例 4	比較例 2
エポキシ樹脂	EP-1	EP-2	EP-3
ガラス転移温度 (℃)	142	119	125
銅箔剥離強度 (Kg/cm)	2.3	2.1	1.9
吸水率 (%)	0.6	0.6	0.8
誘電率	4.2	4.0	4.8
誘電正接	0.014	0.013	0.018

【0028】以上、表 2 より本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化せしめてなる硬化物は、従来公知のものに較べて、耐熱性、耐水性に優れ、かつ低誘電性を有する。

50

【0029】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は優れた耐熱性、耐水性、低誘電性を有するため、絶縁材

(5)

特開平 7 - 1 7 3 2 5 7

7

8

料、積層板、封止材料等のあらゆる電気電子材料として 有用である。

THIS PAGE BLANK (USFTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)